

589012

589012



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES CATIONICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de colorantes de triazol catiónicos, en especial en forma sólida o en forma de soluciones estables, concentradas.

5. La preparación de colorantes catiónicos mediante transformación del colorante de base insoluble en agua correspondiente en la sal de colorante acuosoluble se efectua mediante tratamiento del colorante de base con agentes de alquilación. Esta alquilación se realiza usual-
10. mente en disolventes orgánicos inertes, no polares, no



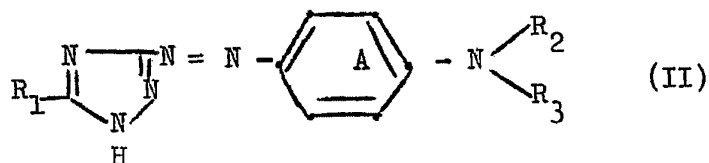
- miscibles con agua, como tetracloroetano o clorobenceno, a temperaturas por encima de 100°C. Sin embargo esto conduce a compuestos sensibles a las reacciones de descomposición. Para el aislado de los productos se conocen métodos diferentes.
5. Por ejemplo pueden filtrarse directamente los productos reaccionales precipitados. Este procedimiento sin embargo no es aplicable a los colorantes de triazol aquí interesantes, ya que las sales de colorante formadas en la alquilación no se obtienen en forma cristalina. Además se
10. ha propuesto transformar las sales de colorante en la fase acuosa mediante adición de agua al disolvente orgánico. Esta forma de trabajo utiliza grandes volúmenes de agua y por ello a aparatos dimensionados en gran forma para la realización de la separación de fases. Para ello son necesarias varias operaciones de extracción, ya que las sales
15. de colorante muestran asimismo en medio orgánico una solubilidad descada. El aislado de los productos mediante eliminación de los disolventes orgánicos con ayuda de una destilación se realiza a temperaturas elevadas, de forma que
20. los colorantes de nuevo sensibles se descomponen parcialmente. Lo mismo vale asimismo para la eliminación del disolvente hasta ahora usual para la alquilación, mediante destilación por vapor de agua. Ya que son necesarios tiempos de destilación largos, las sales de colorante están
25. expuestas durante un tiempo igualmente largo a una acción de calor dañina. Por ello es difícil una eliminación total



- X representa un equivalente de carga de un anión,
y
el anillo bencénico A puede estar todavía sub-
tituido ulteriormente mediante cloro, un gru-
po alquílico inferior o un grupo alcoxi infe-
rior,

5. caracterizado porque se alquila y cuaterniza un colorante
azoico de la fórmula II,

10.



15.

en la que

A y de R_1 a R_3 tienen la significación indica-
da bajo la fórmula I,

en presencia de óxido de magnesio en una cetona alifática
con un punto de ebullición de 60-130°C como medio reaccio-
nal y eventualmente bajo adición de un hidrocarburo alifá-
tico, cicloalifático o aromático, eventualmente halogenado,
con un punto de ebullición de 60-130°C, a temperaturas de
60-130°C con sulfato dimetílico y se elimina el disolvente
orgánico a un valor de pH por debajo de 5 mediante destila-

25.

ción de vapor de agua.



El término "grupo alquílico inferior" o bien "grupo alcoxi inferior" indica que el grupo en cuestión contiene de 1 a 4, de preferencia 1 ó 2 átomos de carbono.

5. El anión X puede derivarse de un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo de hidrácidos, ácido sulfúrico, ácidos alquilsulfúricos inferiores, como ácido metilsulfúrico y etilsulfúrico, de ácidos alquilsulfónicos y arilsulfónicos y de ácidos carboxílicos alifáticos con de 1 a 4 átomos de carbono, como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.

10.

A menudo pueden prepararse con ventaja sales dobles de las sales de colorante obtenidas según la invención, en especial las sales dobles de cloruro de cinc. En este caso, X representa aquellos aniones complejos, como el catión de tricloro : de cinc.

15.

De preferencia se parte de colorantes de la fórmula II, en los que

20.

R_1 significa hidrógeno y
 R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, un grupo fenílico, bencílico, o alquílico inferior, y
el anillo bencénico A no está substituido ulteriormente.

25. El procedimiento según la invención se realiza convenientemente de forma que el colorante de triazol de la



- fórmula II se calienta hasta ebullición con de 50 a 150%, de preferencia con de 75 a 85%, de las dosis teórica necesaria de óxido de magnesio en de 1,5 a 5, de preferencia de 1,5 a 2,5 partes en volumen por partes en peso del colorante del medio reaccional orgánico. Luego se adiciona a gotas bajo reflujo durante aproximadamente de 0,5 a 2 horas, de 2 a 3, de preferencia de 2 a 2,2 equivalentes de sulfato dimetílico. A continuación se hierve todavía durante 30 minutos. Con esto finaliza la metilación y cuaternización del colorante de partida. La solución reaccional se trata luego con de 10 a 100% en volumen (calculado sobre la fase orgánica) de agua y un ácido, convenientemente un ácido carboxílico alifático, de forma que el valor de pH de la fase acuosa esté por debajo de 5. Se utiliza ventajosamente ácido acético y se trabaja a un valor de pH de 3,5 a 4,5. El disolvente o el sistema de disolvente orgánico se elimina luego mediante destilación de vapor de agua. Así se obtiene, eventualmente tras aclarado de la solución con carbón activo, como residuo de la destilación una solución acuosa concentrada de la sal de colorante de la fórmula I. Esta solución concentrada puede utilizarse directamente como preparado de colorante líquido, estable en el almacenado. En caso necesario puede diluirse el concentrado asimismo con disolventes apropiados, como ácidos carboxílicos acuosolubles, con hidroxicetonas miscibles
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- con agua, pero de preferencia con agua, a la concentración deseada del género líquido. Para el aislado de la forma sólida se trata el residuo de la destilación ventajosamente con la dosis desde doble hasta 20 veces de agua, con la dosis estequiométrica de cloruro de cinc y con de 5 a 20% en peso (calculado sobre el volumen final) de sal común. El colorante precipitado luego en forma cristalina se separa y se seca.
- 5.

- Como disolvente para la metilación y cuaternización se utilizan cetonas alifáticas con un punto de ebullición entre 60 y 130°C, por ejemplo dietilcetona, metilisopropilcetona, metilpropilcetona, etilpropilcetona, ~~etilpropilcetona~~, diisopropilcetona, metilbutilcetona, metilbutilcetona secundaria, metilisobutilcetona, pero sobre todo metiletilcetona. Estas cetonas alifáticas pueden mezclarse eventualmente todavía con hidrocarburos alifáticos, dicloalifáticos, o aromáticos, eventualmente halogenados con un punto de ebullición entre 60 y 130°C. Pueden entrar en consideración por ejemplo, hexano, heptano, octano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1-bromopropano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, benceno, tolueno, ciclohexeno o ciclohexano.
- 10.
- 15.
- 20.

- La metilación y cuaternización se realiza ventajosamente a temperaturas entre 65 y 85°C.
- 25.



Los colorantes catiónicos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse para el teñido de fibras de poliacrilonitrilo.

- En la utilización de los sistemas de disolventes según la presente invención se puede realizar sorprendentemente la metilación y cuaternización no solo a temperaturas mucho más profundas y por ello más cuidadosamente que hasta el presente, sino también en solución más concentrada que como era el caso al trabajar en los medios orgánicos usuales hasta el presente. Con ello se reduce fuertemente la duración de la destilación de vapor de agua para la eliminación del disolvente orgánico. Esto permite de nuevo un aislamiento de los colorantes bajo condiciones ampliamente mejores que las posibles hasta ahora.
5. Los productos finales están con ello menos impurificados por productos de descomposición y en las tinciones producen matices más puros. Ya que el disolvente orgánico puede eliminarse prácticamente en forma cuantitativa y se separa en el destilado de la fase orgánica, puede regenerarse fácilmente y utilizarse de nuevo para el proceso de alquilación. Sobre todo el nuevo procedimiento ofrece un método sencillo para obtener en una etapa soluciones acuosas altamente concentradas de las sales de colorante, que se pueden utilizar directamente o tras dilución apropiada como preparados del mercado líquidos, estables al
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



al almacenado, de los colorantes considerados.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención, Las temperaturas se indican en grados celsius.

Ejemplo 1

5. 124 gramos del colorante azoico de 5-amino-1,2,4-triazoldiazoado y N,N-dimetilaminobenceno se suspenden con 17 gramos de óxido magnésico en 300 cc de metiletilcetona, y la mezcla se hierve hasta ebullición. Se adicionan bajo reflujo en 30 minutos 160 gramos de sulfato dimetílico. Tras otros 30 minutos de ebullición, la mezcla reaccional se trata con 100 cc de agua y 15 gramos de ácido acético y el disolvente orgánico se destila con vapor de agua. El residuo acuoso se clarifica con un poco de carbón y el colorante rojo precipita seguidamente a partir de 1,5 litros de solución acuosa con 80 gramos de cloruro de cinc y 150 gramos de cloruro sódico. La sal de colorante se filtra y se seca en vacio. Sobre tejido de poliacrilonitrilo produce un tinción roja.
- 10.
- 15.
20. Si en este ejemplo se substituyen los 124 gramos del colorante azoico de 5-amino-1,2,4-triazol diazoado y N,N-dimetilaminobenceno por una dosis equivalente de un colorante preparado a partir de los componentes diazoicos (columna 2) y componentes de copulación (columna 3)
25. indicados en la siguiente tabla I y se trabaja usualmente



a como se indica, se obtiene en forma análoga, sales de colorante, que tñen tejidos de fibras de poliacrilonitrilo en los tonos indicados en la columna 4.

TABLA I

5.

10.

15.

20.

25.

Ejemplo Nº	Componente diazóico	Componente de copulación	Tono de color sobre poliacrilonitrilo
2	5-amino-1,2,4-triazol	N,N-dimetilamino-benceno	Rojo
3	id.	N,N-di-beta-hidroxi-etilaminobenceno	"
4	id.	N-etil-N-bencilaminobenceno	"
5	id.	N,N-bencilaminobenceno	"
6	id.	1-N,N-dimetilamino-3-metilbenceno	"
7	id.	1-N,N-dimetilamino-3-metoxibenceno	"
8	id.	1-N,N-dimetilamino-3-clorobenceno	"
9	5-amino-3-metil-1,2,4-triazol	N,N-dimetilaminobenceno	"
10	id.	N,N-diethylaminobenceno	"
11	id.	N-etil-N-bencilaminobenceno	"
12	id.	1-N,N-dimetilamino-3-metilbenceno	"
13	id.	fenilmorfolina	"
14	id.	N-metilaminobenceno	rojo amarillento



Si se utiliza en lugar de la metiletilcetona indicada en el ejemplo 1, la misma dosis de uno de los disolventes indicados en la siguiente tabla II y se procede a como se indica en el ejemplo, se obtiene el mismo colorante rojo.

TABLA II

10. Ejemplo número	Disolvente
	15 Metilisopropilcetona
	16 Metilpropilcetona
	17 Metilbutilcetona
15.	18 Metilisobutilcetona
	19 Dietilcetona
	20 Etilpropilcetona
	21 Etilisopropilcetona
	22 Butilmetilcetona secundaria
20.	

Ejemplo 23

600 gramos del colorante azoico de 5-amino-1,2,4-triazol diazoado y N-metildifenilamina se calientan hasta ebullición con 66 gramos de óxido de magnesio en 1,5 litros de metiletilcetona. Bajo reflujo se adiciona a gotas en 0,5-2 horas, 600 gramos de sulfato dimetí-



- lico. La mezcla reaccional se hierve todavía a reflujo durante 0,5 horas y a continuación se trata con un litro de agua y 100 gramos de ácido acético glacial. Luego el disolvente se arrastra con vapor de agua, el lodo acuoso
5. se clarifica bajo adición de un poco de carbón activo y el colorante rojo rubí precipita en 18 litros de agua con 324 gramos de cloruro de cinc y 1.600 gramos de sal común. Se aísla mediante filtración y se seca en caliente y en vacío.
10. Si en este ejemplo se substituye la metiletilcetona utilizada como disolvente por la misma dosis de uno de los sistemas de disolventes relacionados en la siguiente tabla III y se procede a como se indica en el ejemplo, se obtiene el mismo colorante rojo rubí.



TABLA III

Ejemplo número	Sistema de disolvente
5.	24 85% en volumen de metiletilcetona - 15% en volumen de 1,2-dicloroetano
	25 50% en volumen de metiletilcetona - 50% en volumen de isopropilmetilcetona
	26 75% en volumen de metiletilcetona - 25% en volumen de benceno
	27 80% en volumen de metilisopropilcetona - 20% en volumen de ciclohexano
10.	28 85% en volumen de metiletilcetona - 15% en volumen de cloroformo
	29 70% en volumen de etilisopropilcetona - 30% en volumen de metilisobutilcetona
	30 70% en volumen de metilpropilcetona - 30% en volumen de tetracloruro de carbono
15.	31 90% en volumen de metiletilcetona - 10% en volumen de tetracloruro de carbono
	32 80% en volumen de dietilcetona - 20% en volumen de 1,1,1-tricloroetano
	33 80% en volumen de metiletilcetona - 20% en volumen de ciclohexano
20.	34 60% en volumen de metilpropilcetona - 40% en volumen de metilisopropilcetona
	35 50% en volumen de metilpropilcetona - 50% en volumen de metilisopropenilcetona



Ejemplo 36

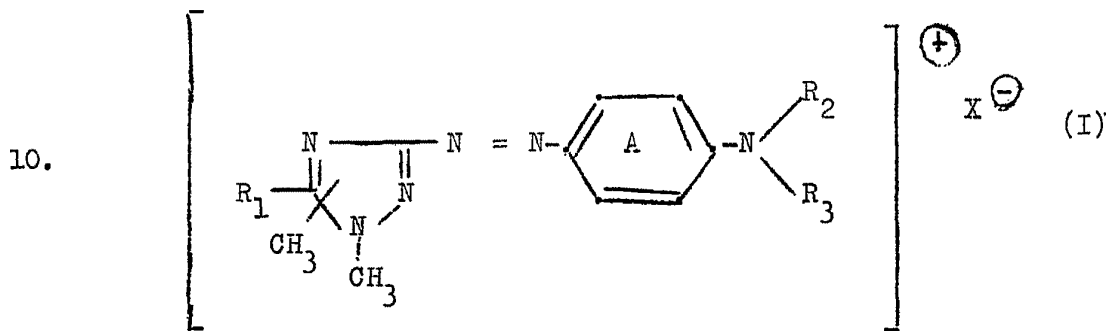
- 70 gramos del colorante azoico de 5-amino-1,2,4-triazol diazoado y N-metil-N-bencilaminobenceno se calientan hasta ebullición con 7,6 gramos de óxido de magnesio en
5. 155 cc de metiletilcetona. Se adiciona a gotas bajo reflujo en de 0,5 a 2 horas, 71 gramos de sulfato dimetílico. La mezcla reaccional se hierve a reflujo todavía durante 0,5 horas y a continuación se trata con 20 cc de agua y 75 cc de ácido acético glacial. Luego el disolvente es arrastrado con vapor de agua, el lodo acuoso se clarifica bajo
10. adición de un poco de carbón activo y el colorante rojo precipita con 31 gramos de cloruro de cinc y 200 gramos de sal común en 1,6 litros de agua. Tras aislado mediante filtración se seca en vacío. Tras clarificación con carbón
15. activo puede utilizarse el preparado obtenido asimismo directamente como solución concentrada estable al almacenado del colorante.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 3383/70 del 9 de Marzo de 1.970.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de colorantes catiónicos de la fórmula I,



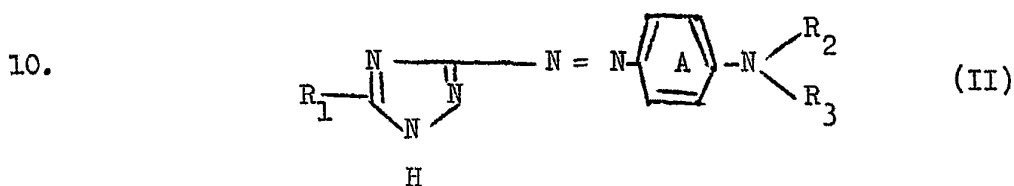
15. en la que

R₁ significa hidrógeno o el grupo metílico,
R₂ y R₃ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo fenílico, bencílico, alquílico inferior o beta-hidroxi-alquílico o

20. R₂ y R₃ significan junto con el átomo de nitrógeno, un anillo morfolínico y



- X significa un equivalente de carga de un anión y el anillo bencénico A puede estar todavía substituido ulteriormente mediante cloro, un grupo alquílico inferior o un grupo alcoxi inferior,
5. caracterizado porque se alquila y cuaterniza un colorante azóico de la fórmula II,



en la que

15. A y de R_1 a R_3 tienen la significación indicada bajo la fórmula I, en presencia de óxido de magnesio en una cetona alifática con un punto de ebullición de 60-130°C como medio reaccional a temperaturas de 60-130°C, con sulfato dimetílico, y el disolvente orgánico se elimina a un valor de pH por debajo de 5 mediante destilación por vapor de agua.
- 20.

- 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de un colorante de la fórmula II, en la que
- 25.



R_1 significa hidrógeno y

R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, un grupo fenílico, bencílico o alquílico inferior, y

5. el anillo bencénico A no está substituido ulteriormente.

10. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el disolvente orgánico utilizado como medio reaccional, junto a la cetona alifática contiene todavía un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, eventualmente halogenado con un punto de ebullición de 60 a 130°C.

15. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la metilación y cuaternización se realiza con sulfato dimetílico a 65-85°C.

20. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la eliminación del disolvente orgánico se efectúa mediante destilación de vapor de agua a un valor de pH de 3,5-4,5.

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como medio reaccional orgánico se utiliza metiletilcetona.

25. 7.- Procedimiento para la preparación de coloran-



tes cationicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 8 de Marzo de 1971

p.a.

JAIMES IZQUIERDO
P. P. S.
firmado: JOSE RODRIGUEZ

mpc.